

CURVA TENSIÓN-DEFORMACIÓN MEDIANTE INDENTACIÓN ESFÉRICA PARA MATERIALES CERÁMICOS SUPERCONDUCTORES DE YBCO-TSMG

J. J. Roa, M. Morales, M. Martínez, X. G. Capdevila, M. Segarra

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química,
Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1,
08028 Barcelona, España.
E-mail: joanjosep_roa@ub.edu

RESUMEN

Los materiales superconductores, son ampliamente utilizados en el campo de la medicina (RMN, SQUID), para el transporte de corriente (limitadores de corriente), etc. El desconocimiento de sus propiedades mecánicas tales como el límite elástico, σ_e , la tensión máxima a cizalla, τ_{max} o la tensión a tracción en la zona colindante de la indentación, σ_t conlleva un incremento económico del proceso de fabricación. Por ello, en este estudio, nos hemos centrado en la determinación de la transición elasto-plástica y la obtención el σ_e , τ_{max} y σ_t mediante nanoindentación esférica así como conocer los diferentes mecanismos de deformación plástica activados durante el proceso de indentación mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) para materiales cerámicos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) texturados mediante la técnica de crecimiento inducido por semilla, (Top-seeded-melt-growth, TSMG). Se ha determinado que la presión media de contacto para la cual se produce la transición elasto-plástica y el módulo de Young calculado a partir de las ecuaciones de Hertz son $3,93$ y $120 \pm 5,2$ GPa, respectivamente.

ABSTRACT

Superconductor materials have been widely employed in the medicine field (as RMN, SQUID), in the current transport (flywheels), and others. The unknown of its mechanical properties, such as the yield strength, σ_e , the maximum shear stress, τ_{max} and the tensile stress, σ_t produce an economic increase during the manufacturing process. For this reason, in this study, we would like to deeply study the elasto-plastic transition and obtain the σ_e , τ_{max} and σ_t by spherical nanoindentation as well as the different mechanisms of the plastic deformation, which are activated during the indentation process by transmission electron microscope (TEM) for brittle ceramics of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) manufactured by Top-seeded-melt-growth technique, TSMG. The mean pressure for initiation of elasto-plastic deformation is 3.93 GPa, and the elastic modulus calculated using the Hertzian equations equals $E = 120 \pm 5.2$ GPa.

PALABRAS CLAVE: Superconductores, Indentación esférica, Curva Tensión-Deformación.

1. INTRODUCCIÓN

La superconductividad es un estado en el que algunos materiales, en ciertas condiciones de temperatura, campo magnético aplicado e densidad de corriente eléctrica, presentan resistencia eléctrica nula al paso de corriente y excluyen de manera parcial o totalmente el campo magnético del interior del material.

Los materiales superconductores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) son ampliamente utilizados en medicina (RMN, SQUID), en el transporte de corriente (limitadores de corriente, cables), en el confinamiento magnético (ITER), etc. Estos materiales pueden ser conformados tanto en forma másica como en forma de capas delgadas o cintas. Durante los últimos años los materiales superconductores en forma másica han caído en desuso propiciando la comercialización de cintas

superconductoras en forma de bobinas. Estas últimas, presentan muchos problemas durante el proceso de manufacturado, debido a que el desconocimiento de algunas propiedades mecánicas tales como el límite elástico, la tensión a cizalla o el radio máximo de curvatura del material; puede propiciar la generación de tensiones o microgrietas durante el proceso de conformación.

Los materiales másicos superconductores de YBCO, pueden obtenerse mediante la técnica de crecimiento inducido por semilla (*Top-seeded-melt-growth*, TSMG) o la técnica Bridgman. Estos materiales másicos, para ser funcionales, deben presentar una dispersión de finas partículas aislantes, (en nuestro caso de Y_2BaCuO_5 , Y-211) heterogéneamente distribuidas en el interior de la matriz superconductora (Y-123). El tamaño promedio

de estas partículas, suele fluctuar entre 1-5 μm [1], dependiendo de la técnica de conformado utilizada.

Durante los últimos 20 años, la técnica de nanoindentación se ha convertido en una herramienta de trabajo fundamental para poder comprender el comportamiento mecánico de los materiales a pequeña escala.

La nanoindentación o indentación instrumentada, es una técnica ampliamente empleada en el estudio de las propiedades mecánicas a escala submicrométrica. Es una herramienta no destructiva, que nos permite realizar indentaciones selectivas en un amplio rango de cargas, de 50 nN hasta 650 mN. La principal ventaja que presenta esta técnica recae en la obtención de las propiedades mecánicas de forma directa o quasi directa, a partir de las curvas de penetración (*carga-descarga*), o también conocidas como curvas $P-h$.

En el presente trabajo, se han estudiado las propiedades mecánicas del YBCO másico conformado mediante la técnica TSMG en un régimen de deformación elástico y elasto-plástico mediante indentación esférica. A partir de las curvas $P-h$ proporcionadas por el equipo y las ecuaciones de Hertz [2] se ha obtenido la curva tensión (σ) –deformación (ε), y a partir de ésta se ha encontrado la presión media de contacto (p_o), el límite elástico del material (σ_e), la tensión máxima a tracción (σ_t) en la zona colindante a la indentación así como la tensión máxima a cizalla (τ_m).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El mecanismo de contacto entre dos cuerpos (ver figura 1), fue descrito inicialmente por Hertz en el año 1882, y las ecuaciones que describen este comportamiento se conocen como ecuaciones Hertzianas [2-5].

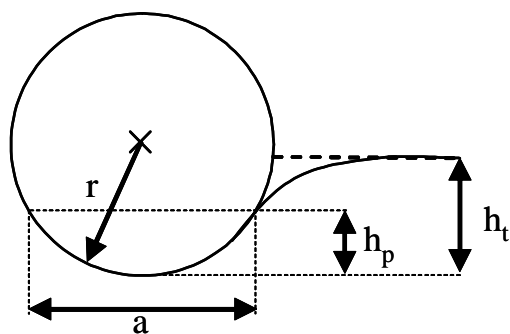


Figura 1. Esquema del contacto entre un indentador esférico y el material de estudio.

Hertz [6], encontró que el punto de contacto de un indentador esférico, a , se encuentra relacionado con la carga aplicada, P , el radio del indentador, R , y del módulo de Young efectivo, E_{eff} , mediante la siguiente expresión;

$$a^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{P \cdot R}{E_{eff}} \quad (1)$$

dónde E_{eff} , se puede reescribir como [7]:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (2)$$

dónde ν es el coeficiente de Poisson y E es el módulo de Young. El subíndice i hace referencia a los valores del indentador. Para un indentador de diamante, $E_i = 1141 \text{ GPa}$ y $\nu = 0.07$ [7].

Para poder determinar de manera correcta la curva $\sigma-\varepsilon$, es preciso expresar la ecuación 1 como función de $P-h$;

$$P = \left(\frac{4}{3} \cdot E_{eff} \cdot \sqrt{R} \right) \cdot h^{3/2} \quad (3)$$

Realizando un ajuste del tipo $P \propto h^{3/2}$ del tramo elástico de la curva de carga $P-h$, y conociendo el radio del indentador, es posible obtener el valor del módulo de Young del material utilizando la expresión 2 [7].

A partir de los datos experimentales obtenidos en los diferentes ensayos de indentación ($P-h$) se han determinado los valores de la presión media de contacto, p_o , correspondientes a cada deformación producida durante el proceso de indentación, a/R , mediante la siguiente ecuación;

$$p_o = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi \cdot a^2} \quad (3)$$

dónde A es el área de contacto.

Tanto a escala macro-, micro- como nanométrica existe una relación directa en un régimen de deformación elástica entre la tensión aplicada y la deformación producida en un material. Esta relación, se puede observar en la ecuación 4.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4)$$

Empleando las ecuaciones de Hertz [6], la ecuación de la curva $\sigma-\varepsilon$ se puede describir como;

$$p_o = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_{eff}}{\pi} \cdot \left(\frac{a}{R} \right) \quad (5)$$

dónde la p_o corresponde a la presión media de contacto también conocida como la relación de Meyer's [8] y la relación (a/R) indica la deformación del material producido durante el ensayo de indentación. A partir de la representación gráfica de la curva $\sigma-\varepsilon$, se puede determinar la presión media de contacto por debajo de la cual nos encontramos en un campo de deformación elástico y por encima en un campo de deformación

plástico. A partir de este valor de p_o se puede determinar el σ_e , σ_t y la τ_{max} , mediante las siguientes ecuaciones [6]:

$$p_o = 1,1 \cdot \sigma_e \quad (6)$$

$$\sigma_t = \frac{1}{2} \cdot (1 - 2 \cdot \nu) \cdot p_o \quad (7)$$

$$\tau_{max} = 0,46 \cdot p_o \quad (8)$$

La ecuación 8, se conoce como criterio de Tresca. Éste, es un criterio de plasticidad que es función de las tensiones principales (máxima y mínima) de nuestro sistema. El criterio de Tresca, se puede escribir como;

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad (9)$$

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Procesado de las muestras

El material empleado en este estudio, con una composición del 69% w/w Y-123, 30% w/w Y-211 y un 1% w/w CeO_2 ha sido obtenido mediante la técnica de atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico [9]. Para obtener el tamaño de partícula deseado se realizó un proceso de molienda, tanto manual como mecánica en morteros de ágata.

Los elementos superconductores en verde han sido obtenidos por compresión uniaxial en frío aplicando una carga de 600 MPa. A continuación, se coloca una semilla de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en la parte superior de la pastilla que actuará como plantilla cuando la temperatura en el proceso de texturación se encuentre por debajo de la temperatura peritética del YBCO ($T_p = 1010^\circ\text{C}$). La reacción que conduciría la generación de un monocristal de YBCO es una reacción peritética, en la que la matriz se va solidificando a partir de un frente de solidificación rico en Ba y Cu ($\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$) y una fase policristalina sólida preexistente, Y-211.

Finalmente, las muestras han sido sometidas a un proceso de oxigenación en un horno horizontal con un flujo constante de O_2 de 0,4 l/min a una temperatura de 450°C durante 240h [9].

2.2. Propiedades mecánicas

Los ensayos de nanoindentación, han sido realizados con un Nano Indenter® XP System (Agilent Technologies) utilizando un CSM (*continuous stiffness measurements, con un desplazamiento armonico de 2 nm y una frecuencia de vibración de 45 Hz*). La velocidad de deformación durante el ensayo de indentación se ha mantenido constante con un valor de $0,05 \text{ s}^{-1}$.

Los ensayos de nanoindentación, fueron realizados en el plano cristalográfico (001) mediante un indentador esférico de diamante de $25 \mu\text{m}$ de diámetro y aplicando una carga máxima de 650 mN.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Posteriormente al ensayo de indentación, se han observado las diferentes huellas residuales mediante microscopia electrónica de barrido de alta resolución (*Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM*).

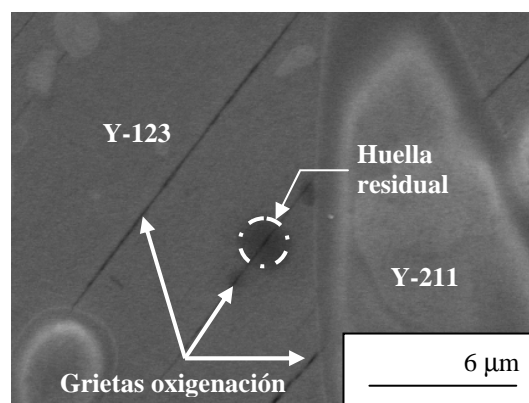


Figura 2. Micrografía de una huella residual de indentación esférica mediante FE-SEM.

En la figura 2, se muestra una micrografía FE-SEM de la huella residual donde se observa una distribución heterogénea de partículas de Y-211 en una matriz de Y-123. Así como que alrededor de la huella no existe ningún mecanismo de fractura, lo que puede atribuirse básicamente a: tensión aplicada se encuentra repartida en una mayor superficie de contacto, por lo que la profundidad de penetración es menor, y la energía necesaria para la generación de microgrietas alrededor de la huella residual se utiliza para poder cerrar las grietas de texturación/oxigenación. Este mismo fenómeno se ha podido observar en trabajos previos con este tipo de materiales [10] pero con técnicas de texturación diferentes.

Uno de los mayores problemas que presenta la utilización de esta técnica para la obtención de la curva σ - ϵ , es la correcta determinación del punto de contacto indentador-muestra, ya que el punto de contacto, depende de manera considerable de la rugosidad superficial, así como de las grietas producidas durante el proceso de texturación/oxigenación. Teóricamente, la representación gráfica de S - a , sigue la expresión de Sneddon ($S=2 \cdot E_{eff} \cdot a$) [11].

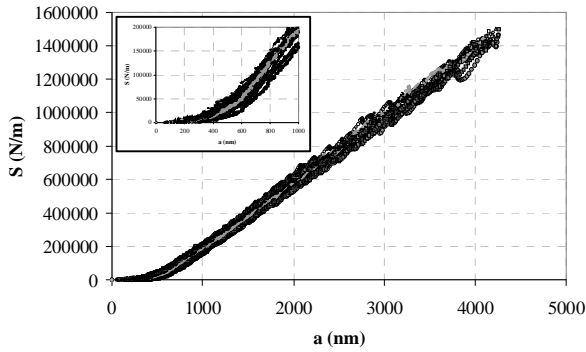
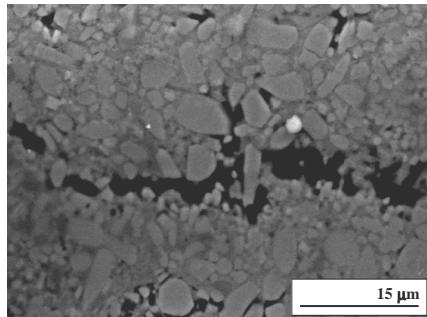


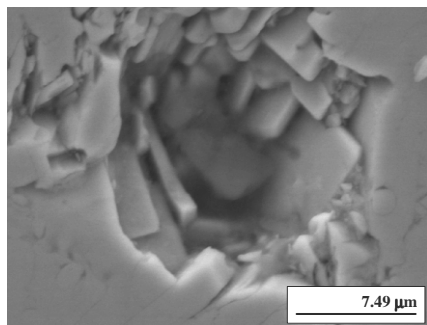
Figura 3. Representación gráfica de un mal contacto indentador-muestra (S - a).

Como se puede observar en la figura 3, la curva S - a presenta una doble tendencia; parabólica para valores de $a < 500$ nm y lineal para valores de $a \geq 500$ nm así como una enorme dispersión de valores, debido a: macrogrietas/microgrietas producidas durante el proceso de solidificación y oxigenación de las muestras [12], distribución heterogénea de las partículas (Y-211) en la matriz (Y-123) [13], y un incremento de la porosidad debido al proceso de oxigenación [12].

En la figura 4, se muestran unas micrografías obtenidas mediante FE-SEM, de algunos defectos superficiales que presentan las muestras de YBCO texturadas mediante la técnica TSMG.



a)



b)

Figura 4. Micrografía FE- SEM de diferentes defectos superficiales presentes en el plano (001), a) macrogrietas de texturación y b) porosidad.

Las macrogrietas observadas mediante FE-SEM (figura 4.a) han sido producidas durante el proceso de

solidificación del YBCO debido a una diferencia apreciable entre los coeficientes de expansión térmica entre las partículas (Y-211) y la matriz (Y-123) [14], así como una gran densidad de poros (figura 4b), los cuales han sido producidos durante el proceso de oxigenación de las muestras de estudio. Tanto la elevada densidad de microgrietas como de poros presentes en el plano cristalográfico (001) nos interfieren a la hora de obtener un buen punto de contacto indentador-muestra, por este motivo la representación de S vs. a , nos proporcionan una tendencia atípica durante los primeros nm de contacto indentador-muestra.

Para determinar de manera correcta el punto de contacto indentador-muestra, en la actualidad, existen diferentes métodos para poderlo determinar [8]. La figura 5, nos muestra una buena estimación del punto de contacto empleando el método de Barsoum et al. [8], el cual se basa en la linealización de S vs. a a partir de la relación de Sneddon.

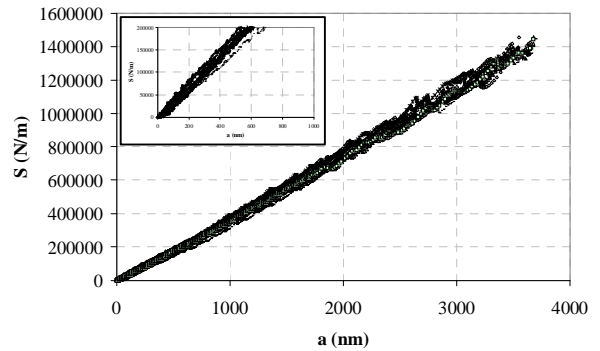


Figura 5. Representación gráfica de un buen contacto indentador-muestra (S - a).

Como se puede observar en la figura 5, la representación gráfica de la S - a , presenta una tendencia lineal, tal y como lo prevé la relación de Sneddon [11]. Realizando un ajuste lineal de las diferentes curvas representadas en la figura 5 y utilizando la relación de Sneddon, se puede encontrar el valor del E para este tipo de muestras. Cabe destacar que los valores calculados a partir de la relación de Sneddon concuerdan con los valores bibliográficos [10].

Una vez determinado el punto de contacto, se puede representar la curva σ - ϵ a partir de los valores experimentales (S - a corregidos) y de la ecuación 5, ver figura 6.

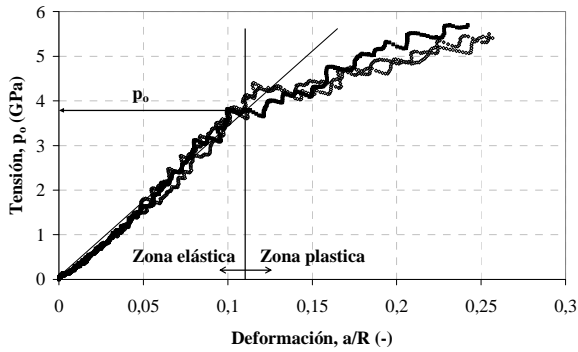


Figura 6. Curva σ - ϵ para materiales de YBCO texturados mediante la técnica TSMG.

La figura 6, nos presenta la curva σ - ϵ para el YBCO texturado mediante la técnica TSMG. En ella, se puede apreciar tres zonas claramente diferenciadas;

- i) Inicialmente, a deformaciones (a/R) inferiores a 0,12; el material presenta un comportamiento lineal; encontrándonos en un régimen de deformación elástico.
- ii) A una determinada deformación, se pierde esta linealidad. En este punto nos encontramos en una zona de transición, conocida como transición elasto-plástica. En este punto, la $p_o = 3,93 \pm 0,11$ GPa.
- iii) Finalmente, para deformaciones superiores a 0,12; nos encontramos en un régimen de deformación totalmente plástico.

La p_o , se ha podido extraer a partir de la zona de intersección entre el campo de deformación elástico y plástico de la curva σ - ϵ , figura 6.

La tabla 1, nos muestra los diferentes valores de σ_e , σ_t y τ_{max} obtenidos a partir de la p_o y empleando las ecuaciones 6, 7 y 8.

Tabla 1. Valores del σ_e , σ_t y τ_{max} para el YBCO obtenidos a partir de indentación esférica.

Parámetro	Valor (GPa)
σ_e	$3,58 \pm 0,10$
σ_t	$0,79 \pm 0,02$
τ_{max}	$1,81 \pm 0,05$

Los valores que se presentan en la tabla 1, tienen un error asociado inferior al 3%.

El σ_e del YBCO para materiales texturados mediante la técnica TSMG concuerda con el valor reportado en la bibliografía para materiales de YBCO conformados con la técnica Bridgman [9]. Por consiguiente, el σ_e del YBCO no varía con el proceso de texturación.

Mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM), se ha observado que el plano cristalográfico de estudio presenta una gran densidad de dislocaciones, mayormente ubicadas entre las partículas de Y-211 y la matriz superconductora, Y-123 (ver figura 7).

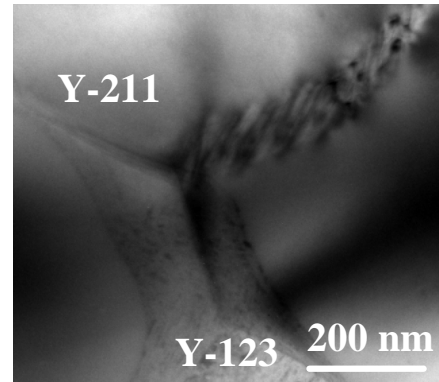


Figura 7. Micrografía TEM del plano cristalográfico (001).

Por consiguiente, se prevé que la transición elasto-plástica (para valores de $p_o > 3,93 \pm 0,11$ GPa) para este tipo de materiales será debido al movimiento de dislocaciones, el cual nos deformará plásticamente este tipo de materiales.

5. CONCLUSIONES

La indentación esférica permite realizar de manera precisa el estudio de las propiedades elásticas así como elasto-plásticas del material. El principal inconveniente que presenta esta técnica es la correcta determinación del punto de contacto indentador-muestra.

El módulo de Young para el material de estudio se ha determinado a partir de las curvas P - h y las ecuaciones Hertzianas, siendo éste de $120 \pm 5,2$ GPa.

La transición elasto-plástica para el material de estudio, se ha podido observar a partir de la representación gráfica de la curva tensión-deformación. En ella, se muestran claramente dos zonas; una zona inicial donde el campo de deformación producido es elástico cuando la tensión aplicada es inferior a la presión media de contacto, p_o ($p_o = 3,93 \pm 0,11$ GPa). Por el contrario, cuando se supera la p_o , nos encontramos en un campo de deformación plástico y se puede observar huella residual después del proceso de indentación. El límite elástico del material (σ_e) y la presión media de contacto son directamente proporcionales tal y como nos muestra la ecuación 6. El valor del σ_e para el YBCO es de $3,58 \pm 0,10$ GPa. Mediante microscopía de transmisión, se ha observado que la transición elasto-plástica se debe mayormente a un movimiento de dislocaciones producido en el plano cristalográfico (001).

A partir del límite σ_e , se puede determinar de manera directa la τ_{\max} y σ_t , siendo estos valores $1,81 \pm 0,05$ GPa y 790 ± 20 MPa, respectivamente.

Este trabajo muestra una metodología a seguir para poder determinar propiedades mecánicas en régimen elástico/elasto-plástico de cualquier tipo de materiales de manera correcta y fácil.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el presente trabajo a la Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia (XaRMAE, Generalitat de Catalunya) por el soporte económico.

A Emilio Jiménez-Piqué (ETSEIB-UPC), por su ayuda a la hora de la realización de los ensayos y su posterior discusión de los resultados.

J. J. Roa quiere agradecer al “comissionat per la Universitat i la Investigació del Desenvolupament d'innovació Universitari i d'Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu”.

REFERENCIAS

- [1] Isfort, D., Chaud, X., Tournier, R. and Kapelski, G., *Cracking and oxygenation of YBaCuO bulk superconductors: application to c-axis elements for current limitation*, Physica C, 390 (2003) pp. 341-355.
- [2] Oliver, W. C. and Pharr, D. M., *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research, 19 (1) (2004) pp. 3-20.
- [3] Field, J. S. and Swain, M. V., *Determining the mechanical properties of small volumes of materials from submicrometer spherical indentations*, Journal of Materials Research, 10(1) (1995) pp. 101-112.
- [4] Field, J. S. and Swain, M. V., *A simple predictive model for spherical indentation*, Journal of Material Research, 8(2) (1993) pp. 297-306.
- [5] Pharr, G. M., *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*, Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, A253 (1-2) (1998) pp. 151-159.
- [7] Jiménez-Piqué, E., Gaillard, Y. and Anglada, M., *Instrumented indentation of layered ceramic materials*, key Engineering Materials, 333 (2007), pp. 107-116.
- [6] Fischer-Cripps, A. C., *The Hertzian contact surface*, Journal of Materials Science, 34 (1) (1999), pp. 129-137.
- [8] Basu, S., Moseson, A., and Barsoum, M. W., *On the determination of spherical nanoindentation stress-strain curves*, Journal of Material Research, Vol. 21 (10) (2006) pp. 2628-2637.
- [9] Serradilla, I. G., Calleja, A., Capdevila, X. G., Segarra, M., Mendoza, E., Teva, J., Granados, X. G., Obradors, X. and Espiell, F., *Synthesizing the Y-123/Y-211 composite by the PVA method*, Superconductor Science and Technology, 15 (2002) pp. 566-571.
- [10] Roa, J. J., Jiménez-Piqué, E., Capdevila, X. G. and Segarra, M., *Nanoindentation with spherical tips of single crystals of YBCO textured by Bridgman technique: determination of indentation stress-strain curves*, Journal Material Research, Submitted, 2009.
- [11] Moseson, A. J., Basu, S., and Barsoum, M. W., *Determination of the effective zero point of contact for spherical nanoindentation*, Journal Material Research, Vol. 23 (1) (2008) pp 204-209.
- [12] Roa, J. J., Capdevila, X. G. Y Segarra M., *Estudio de los mecanismos de fractura durante la oxigenación del YBCO*, Anales de Mecánica de la fractura, Vol. 1 (2008) pp. 55-60. I.S.S.N: 0213-3725.
- [13] Roa, J. J., Capdevila, X. G., Martínez, M., Espiell, F. And Segarra, M., *Nanohardness and Young's modulus of YBCO samples textured by Bridgman technique*, Nanotechnology, 18 (2008) pp. 701-706.
- [14] Sandiumenge, F., Piñol, S., Obradors, X., Snoeck, E. And Roucau, C., *Microstructure of directionally solidified high-critical-current YBa₂Cu₃O₇-Y₂BaCuO₅ composites*, Physical Review B, 50 (1994) pp. 7032-7045.